

<WO 98/05715> (Cited Reference 5)

**Abstract**

A laminated body comprising and laminating: a cross-linked polymer composition containing aromatic ring-containing norbornene-based polymer of number-average molecular weight of 500 to 500,000 and a crosslinking agent, a sheet and prepreg made of the composition, and the sheet and/or the prepreg.

(19) 日本国特許庁 (J P)

# 再公表特許 (A1)

(11) 国際公開番号

WO 98 / 0 5 7 1 5

発行日 平成11年(1999) 8月24日

(43) 国際公開日 平成10年(1998) 2月12日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 65/00

63/00

C 0 8 G 61/08

C 0 8 F 232/08

C 0 8 K 5/04

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 56 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願平10-507818  
(21) 国際出願番号 PCT / J P 9 7 / 0 2 7 3 5  
(22) 国際出願日 平成9年(1997) 8月6日  
(31) 優先権主張番号 特願平8-224463  
(32) 優先日 平8(1996) 8月7日  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)  
(81) 指定国 EP (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), J P, U S

(71) 出願人 日本ゼオン株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号  
(72) 発明者 小出村 順司  
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号  
日本ゼオン株式会社内  
(72) 発明者 小西 裕一郎  
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号  
日本ゼオン株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 西川 繁明

(54) 【発明の名称】 架橋性重合体組成物

(57) 【要約】

数平均分子量 (Mn) 500~500,000の芳香環含有ノルボルネン系重合体と架橋剤を含有する架橋性重合体組成物、該組成物からなるシート及びプリプレグ、並びに該シート及び／またはプリプレグを積層してなる積層体。

**【特許請求の範囲】**

1. 数平均分子量 ( $M_n$ ) 500～500,000の芳香環含有ノルボルネン系重合体と架橋剤を含有する架橋性重合体組成物。

2. 芳香環含有ノルボルネン系重合体が、(1) 芳香環含有ノルボルネン系モノマーの開環重合体、(2) 芳香環含有ノルボルネン系モノマーと芳香環を含有しないノルボルネン系モノマーとの開環共重合体、及び(3) これらの水素添加物からなる群より選ばれる少なくとも一種の熱可塑性ノルボルネン系重合体である請求項1記載の架橋性重合体組成物。

3. 芳香環含有ノルボルネン系モノマーと芳香環を含有しないノルボルネン系モノマーとの開環共重合体が、芳香環含有ノルボルネン系モノマー10～90重量%と芳香環を含有しないノルボルネン系モノマー90～10重量%との開環共重合体である請求項2記載の架橋性重合体組成物。

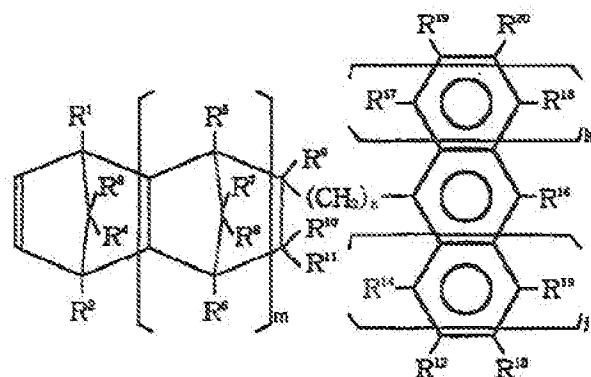
4. 水素添加物が、前記開環重合体または開環共重合体の主鎖の炭素-炭素二重結合の95%以上が水素添加されており、芳香環の40%以上が未水素添加で残されているものである請求項2記載の架橋性重合体組成物。

5. 芳香環含有ノルボルネン系重合体が、芳香環含有ノルボルネン系モノマーとビニル化合物との付加共重合体である請求項1記載の架橋性重合体組成物。

6. 芳香環含有ノルボルネン系モノマーとビニル化合物との付加共重合体が、芳香環含有ノルボルネン系モノマーとエチレンとの付加共重合体である請求項5記載の架橋性重合体組成物。

7. 芳香環含有ノルボルネン系モノマーとビニル化合物との付加共重合体が、芳香環含有ノルボルネン系モノマー10～90重量%とビニル化合物90～10重量%との付加共重合体である請求項5または6に記載の架橋性重合体組成物。

8. 芳香環含有ノルボルネン系モノマーが、下記式(I)で表される化合物である請求項2ないし7のいずれか1項に記載の架橋性重合体組成物。



(1)

〔式中、

m : 0 または正の整数である。

h : 0 または正の整数である。

j : 0、1 または 2 である。

k : 0、1 または 2 である。

$R^1 \sim R^{11}$  : それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、エステル基、シアノ基、アミド基、イ

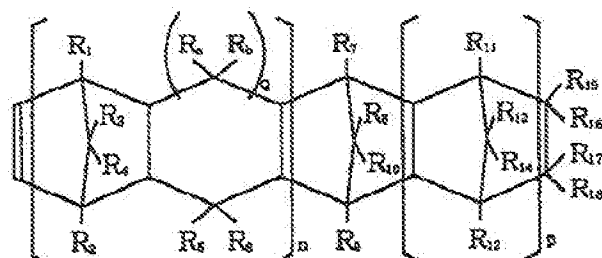
ミド基、シリル基、及び極性基（ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）が置換した炭化水素基から選ばれる。

$R^{12} \sim R^{20}$  : それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、及び極性基（ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）が置換した炭化水素基から選ばれる。

$R^{10}$  及び  $R^{11}$  が結合している炭素原子と、 $R^{14}$  が結合している炭素原子または  $R^{12}$  が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数 1～3 のアルキレン基を介して結合していてもよい。

j = k = 0 の場合には、 $R^{16}$  と  $R^{13}$  または  $R^{16}$  と  $R^{20}$  は、互いに結合して単環または多環の芳香環を形成してもよい。〕

9. 芳香環を含有しないノルボルネン系モノマーが、下記式 (II) で表される化合物である請求項 2 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の架橋性重合体組成物。



(II)

[式中、

$n$  : 0 または 1 である。

$p$  : 0 または正の整数である。

$q$  : 0 または 1 である。

$R_1 \sim R_{18}$  : それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、及び極性基（ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）が置換した炭化水素基から選ばれる。

$R_5 \sim R_6$  : それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、及び極性基（ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）が置換した炭化水素基から選ばれる。

$R_{15} \sim R_{18}$  は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、この単環または多環は、二重結合を有していてもよい。

$R_{15}$  と  $R_{16}$  とで、または  $R_{17}$  と  $R_{18}$  とで、アルキリデン基を形成していてもよい。 $q$  が 0 の場合には、それぞれの結合手が結合して 5 員環を形成する。]

10. 芳香環含有ノルボルネン系重合体が、1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレンの開環重合体の水素添加物である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の架橋性重合体組成物。

11. 芳香環含有ノルボルネン系重合体が、1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレンとテトラシクロドデセンとの開環共重合体の水素添加物である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の架橋性重合体組成物。

12. 芳香環含有ノルボルネン系重合体が、1,4-メタノー1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレンとメチルテトラシクロドデセンとの開環共重合体の水素添加物である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の架橋性重合体組成物。

13. 芳香環含有ノルボルネン系重合体が、5-フェニルー2-ノルボルネンとテトラシクロドデセンとの開環共重合体の水素添加物である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の架橋性重合体組成物。

14. 芳香環含有ノルボルネン系重合体が、1,4-メタノー1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレンとエチレンとの付加共重合体である請求項6または7に記載の架橋性重合体組成物。

15. 芳香環含有ノルボルネン系重合体の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が4以下である請求項1ないし14のいずれか1項に記載の架橋性重合体組成物。

16. 架橋剤が、有機過酸化物、光架橋剤または熱硬化型架橋剤である請求項1ないし15のいずれか1項に記載の架橋性重合体組成物。

17. 架橋助剤をさらに含有する請求項1ないし16のいずれか1項に記載の架橋性重合体組成物。

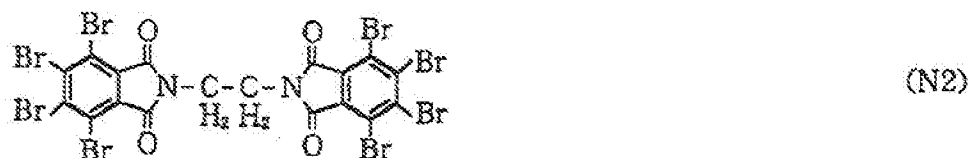
18. 難燃剤をさらに含有する請求項1ないし17のいずれか1

項に記載の架橋性重合体組成物。

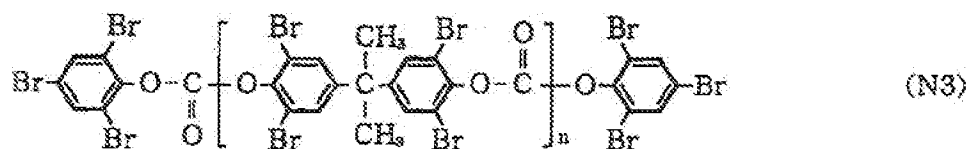
19. 難燃剤が、式 (N1)



で表される化合物、式 (N2)



で表される化合物、式 (N3)



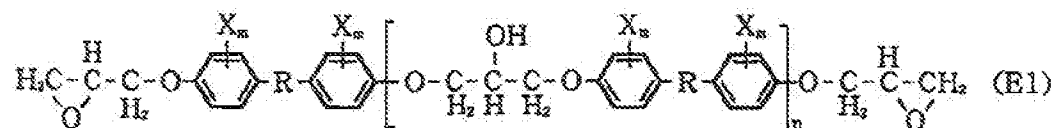
(式中、nは、0または1以上の整数である。)

で表される化合物、または式 (N4)



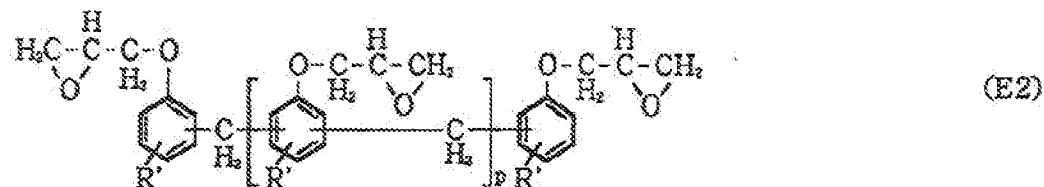
で表される化合物である請求項18記載の架橋性重合体組成物。

20. 難燃剤が、式 (E1)



(式中、Xは、ハロゲン原子であり、Rは、二価の炭化水素基であり、mは、1～3の整数であり、nは、0または1以上の整数である。)

で表される化合物、または式 (E2)



(式中、R'は、水素原子または炭素原子数1～20のアルキル基であり、pは、0または1以上の整数である。)

で表される化合物である請求項18記載の架橋性重合体組成物。

21. 溶媒をさらに含有する請求項1ないし20のいずれか1項に記載の架橋性重合体組成物。

22. 芳香環含有ノルボルネン系重合体100重量部に対して、架橋剤0.0

01～30重量部、難燃剤3～150重量部、及び各成分を均一に溶解するに足る量の溶媒を含有する請求項21記載の架橋性重合体組成物。

23. 数平均分子量(Mn)500～500,000の芳香環含有ノルボルネン系重合体と架橋剤を含有する架橋性重合体組成物を成形してなるシート。

24. 数平均分子量(Mn)500～500,000の芳香環含有ノルボルネン系重合体と架橋剤を含有する架橋性重合体組成物を

補強基材に含浸させてなるプリプレグ。

25. 数平均分子量(Mn)500～500,000の芳香環含有ノルボルネン系重合体と架橋剤を含有する架橋性重合体組成物を成形してなるシート、及び数平均分子量(Mn)500～500,000の芳香環含有ノルボルネン系重合体と架橋剤を含有する架橋性重合体組成物を補強基材に含浸させてなるプリプレグからなる群より選ばれる少なくとも一種を複数枚積み重ねて、加熱圧縮成形してなる積層体。

26. 積層体の片面または両面に金属層をさらに積層させた請求項25記載の積層体。

27. 積層体の中間に金属層をさらに積層させた請求項25または26に記載の積層体。

28. 架橋性重合体組成物が、芳香環含有ノルボルネン系重合体100重量部に対して、架橋剤0.001～30重量部を含有すると共に、難燃剤3～150重量部、及び各成分を均一に溶解するに足る量の溶媒をさらに含有するものである請求項25ないし27のいずれか1項に記載の積層体。



## 【発明の詳細な説明】

### 架橋性重合体組成物

#### <技術分野>

本発明は、芳香環含有ノルボルネン系重合体と架橋剤を必須成分として含有する架橋性重合体組成物、該組成物からなるシート状成形体、該組成物をガラスクロスなどの補強基材に含浸させたプリプレグ、該プリプレグを積層してなる積層体に関するものである。

さらに詳しくは、本発明は、電気特性、耐熱性、耐ハンダ性、耐薬品性、機械的強度に優れ、かつ、難燃化剤などの配合剤を均一に分散させることができる架橋性重合体組成物に関する。また、本発明は、電気特性、耐熱性、耐ハンダ性、耐薬品性、機械的強度に優れ、かつ、配合剤が均一分散された架橋性成形体、プリプレグ、積層体、及び金属張り積層体に関する。

#### <背景技術>

電子計算機、通信機などの精密機器に装備されている回路は、技術の進歩に伴い、演算処理の高速化や高信頼化、高密度化などの要求が高まり、回路基板の多層化、高精度化、微細化などの高性能化が進んでいる。

このような回路基板は、例えば、ガラスクロスなどの補強基材に樹脂ワニスを含浸させ、乾燥処理した半硬化状態のシート（即ち、プリプレグ）を作製し、次いで、銅箔または外層用銅張板、プリプレグ、内層用銅張板などを、鏡面板の間に順にレイアップした後、加圧加熱プレスして樹脂を完全硬化させることにより製造されている。

従来、樹脂材料としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂、ポリブタジエン樹脂等が用いられてきている。

しかしながら、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などの熱硬化性樹脂は、一般に、誘電率が4.0以上で、誘電正接が0.01以上と高く、電気特性が充分ではないため、これらの熱硬化性樹脂を用いた回路基板では、演算処理の高速化や高信頼化が困難であった。一方、フッ素樹脂、ポリブタジエン樹脂等の熱可塑性樹脂を用いた回路基板は、耐熱性に劣るため、ハンダ付けの際な

どに、クラックや剥離が生じることがあり、しかも寸法安定性が悪く、多層化も困難であった。

最近、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を有機過酸化物で架橋させることにより、耐熱性、耐溶剤性などを改良する方法が提案されている。例えば、特開昭62-34924号公報には、ノルボルネン系環状オレフィンとエチレンとを付加重合させることにより、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.15～2.22のノルボルネン系樹脂を合成し、該ノルボルネン系樹脂と架橋剤とを混練した後粉碎し、それに有機過酸化物溶液を含浸させ、溶媒を除去した後、プレス成形して架橋させる方法が開示されている。しかしながら、この方法では、工程が複雑であることに加えて、有機過酸化物やその他の配合剤が均一に分散しないという問題がある。

特開平6-248164号公報には、熱可塑性水素化開環ノルボルネン系樹脂、有機過酸化物、架橋助剤、及び臭素化ビスフェノールなどの難燃化剤を溶媒中に均一分散させた後、溶媒を除去して、樹脂を熱架橋する方法が開示されている。この方法によれば、耐熱性に優れ、誘電率及び誘電正接が低い架橋成形品を得ることができ

る。しかしながら、この方法では、分散させる配合剤の種類や量が限られるため、用途分野によっては充分でない場合があった。

#### <発明の開示>

本発明の目的は、電気特性、耐熱性、耐ハンダ性、耐薬品性、機械的強度に優れ、かつ、難燃化剤などの配合剤を均一に分散させることができ、シートやプリプレグ、さらには、回路基板用樹脂材料として好適な諸特性を有する架橋性重合体組成物を提供することにある。

より具体的に、本発明の目的は、誘電率、誘電正接、耐湿性（即ち、耐吸水性）などに優れたノルボルネン系樹脂を用いて、上記の如き諸物性に優れた架橋性重合体組成物、該組成物からなるプリプレグ、回路基板として好適な積層体などを提供することにある。

本発明者らは、前記従来技術の有する問題点を克服するために鋭意研究した結

果、ノルボルネン系樹脂として、特定の数平均分子量の範囲を有し、かつ、芳香環を有するノルボルネン系重合体を用いると、溶液状態で、架橋剤や種々の配合剤を多量に均一分散させることができることを見いだした。したがって、配合剤を含有する当該溶液に、ガラスクロスなどの補強基材を含浸させた場合に、各成分が均一に含浸したプリプレグを作製することができる。しかも、芳香環含有ノルボルネン系重合体と架橋剤を必須成分として含有する架橋性重合体組成物を用いることにより、電気特性、耐熱性、耐ハンダ性、耐薬品性、機械的強度に優れた成形体やプリプレグ、積層体などを得ることができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

かくして、本発明によれば、数平均分子量 ( $M_n$ ) 500～500,

000の芳香環含有ノルボルネン系重合体と架橋剤を含有することを特徴とする架橋性重合体組成物が提供される。

本発明によれば、数平均分子量 ( $M_n$ ) 500～500, 000の芳香環含有ノルボルネン系重合体と架橋剤を含有する架橋性重合体組成物を成形してなるシートが提供される。

本発明によれば、数平均分子量 ( $M_n$ ) 500～500, 000の芳香環含有ノルボルネン系重合体と架橋剤を含有する架橋性重合体組成物を補強基材に含浸させてなるプリプレグが提供される。

本発明によれば、前記シート及び／またはプリプレグを積層し、架橋性重合体組成物を架橋してなる積層体が提供される。

本発明によれば、該積層体に金属層をさらに積層させた金属張り積層体が提供される。

<発明を実施するための最良の形態>

芳香環含有ノルボルネン系重合体

(1) 重合体及びモノマー

本発明に使用される芳香環含有ノルボルネン系重合体としては、熱可塑性ノルボルネン系重合体であって、分子内に少なくとも一つの芳香環を有するものであれば格別な制限はないが、好ましくは芳香環含有モノマー単位を含有する重合体

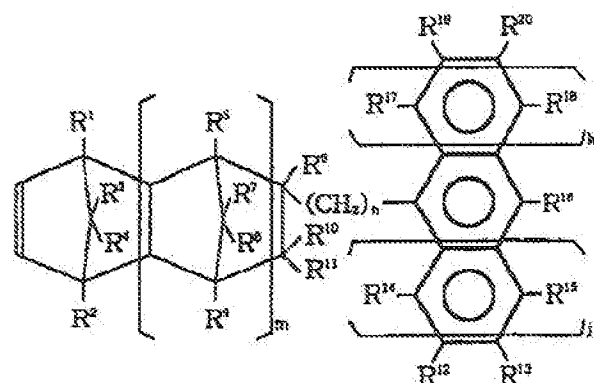
が用いられる。芳香環含有モノマーとしては、例えば、芳香環含有ノルボルネン系モノマー、芳香族ビニル化合物などが挙げられ、これらの中でも、芳香環の含有量とノルボルネン系モノマー単位の含有量を高める上で、芳香環含有ノルボルネン系モノマーが好ましい。

芳香環含有モノマー単位を有する芳香環含有ノルボルネン系重合体としては、例えば、(1) 芳香環含有ノルボルネン系モノマーの

開環重合体、(2) 芳香環含有ノルボルネン系モノマーと芳香環を含有しないノルボルネン系モノマーとの開環共重合体、及び(3) これらの水素添加物などが挙げられる。また、芳香環含有ノルボルネン系重合体として、(4) 芳香環含有ノルボルネン系モノマーと芳香族ビニル化合物との付加重合体、(5) 芳香環含有ノルボルネン系モノマーと芳香環を含有しないノルボルネン系モノマーと芳香族ビニル化合物との付加重合体、(6) 芳香環を含有しないノルボルネン系モノマーと芳香族ビニル化合物との付加重合体、(7) 芳香環含有ノルボルネン系モノマーと、芳香族ビニル化合物以外のビニル化合物(例、エチレン)との付加重合体、及び(8) これらの水素添加物などを使用することができる。

前記水素添加物は、通常、主鎖に炭素-炭素二重結合が形成される(共)重合体、及び/または側鎖に非共役の炭素-炭素二重結合を有する(共)重合体の炭素-炭素二重結合を水素添加したものである。この水素添加物は、主鎖の炭素-炭素二重結合及び側鎖の非共役の炭素-炭素二重結合については、99%以上の水素添加率まで水素添加されてもよいが、芳香環については、その全てが水素添加されたものではない。芳香環の水素添加率は、芳香環含有モノマーの含有率に応じて適宜選択されるが、通常は90%以下、好ましくは80%以下、より好ましくは70%以下、最も好ましくは60%以下である。

本発明で使用する芳香環含有ノルボルネン系モノマーとしては、格別な制限はなく、例えば、特開平5-97719号公報、特開平7-41550号公報、及び特開平8-72210号公報などに記載されているものを用いることができる。芳香環含有モノマーの代表的なものは、下式(I)で表される化合物である。



(1)

式(1)中、各記号の意味は、次のとおりである。

$m$  : 0 または正の整数である。

$h$  : 0 または正の整数である。

$j$  : 0、1 または 2 である。

$k$  : 0、1 または 2 である。

$R^1 \sim R^{11}$  : それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、エステル基 (例えば、アルキルエステル基)、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、及び極性基 (ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基) が置換した炭化水素基から選ばれる。 $R^{12} \sim R^{20}$  : それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、エステル基 (例えば、アルキルエステル基)、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、及び極性基 (ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基) が置換した炭化水素基から選ばれる。

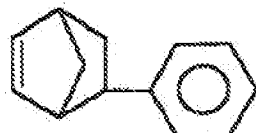
式(1)中、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  が結合している炭素原子と、 $R^{14}$  が結合している炭素原子または  $R^{12}$  が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数 1 ~ 3 のアルキレン基を介して結合していてもよい。 $j = k = 0$  の場合には、 $R^{16}$  と  $R^{13}$  または  $R^{16}$  と  $R^{20}$  とは、互いに結

合して、単環または多環の芳香環を形成してもよい。

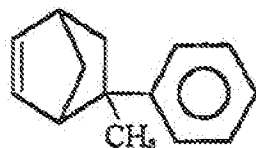
ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子を挙げることができる。炭化水素基としては、例えば、炭素原子数 1 ~ 20、好ま

しくは1～10、より好ましくは1～6のアルキル基；炭素原子数が2～20、好ましくは2～10、より好ましくは2～6のアルケニル基；炭素原子数が2～20、好ましくは2～10、より好ましくは2～6のアルキニル基；炭素原子数が2～20、好ましくは2～10、より好ましくは2～6のアルキリデン基；炭素原子数3～15、好ましくは3～8、より好ましくは5～6のシクロアルキル基；及び炭素原子数6～20、好ましくは6～16、より好ましくは6～10の芳香族炭化水素基；などを挙げることができる。極性基が置換した炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～6のハロゲン化アルキル基を挙げることができる。

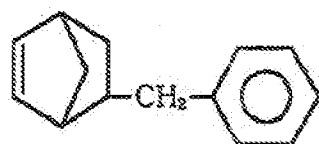
式(I)で表される芳香環含有ノルボルネン系モノマーの具体例としては、下記式(1)～(23)で表される芳香族置換基を有するノルボルネン系モノマー、及び下記式(24)～(30)で表される多環体構造中にノルボルネン環構造と芳香族環構造とを有するノルボルネン系モノマーを挙げることができる。



(1)



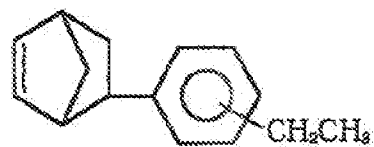
(2)



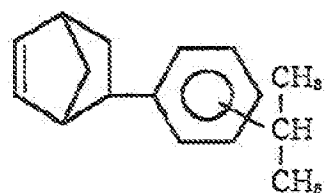
(3)



(4)



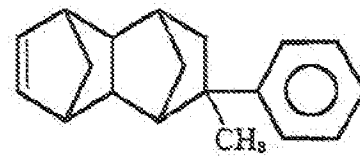
(5)



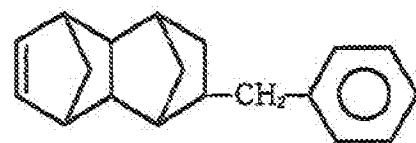
(6)



(7)



(8)



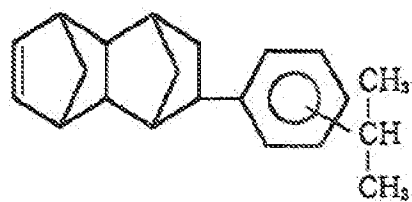
(9)



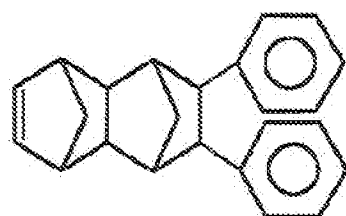
(10)



(11)



(12)



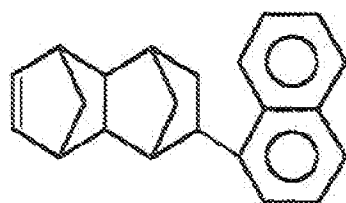
(13)



(14)

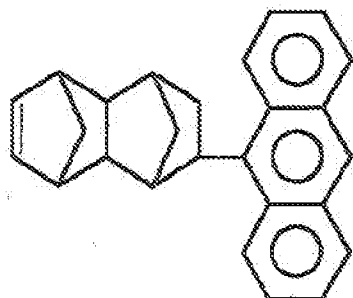


(15)

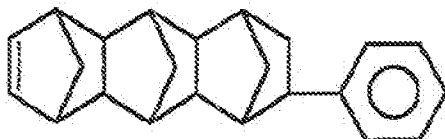


(16)

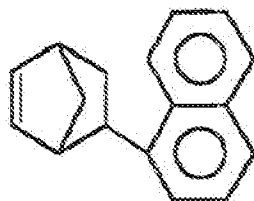




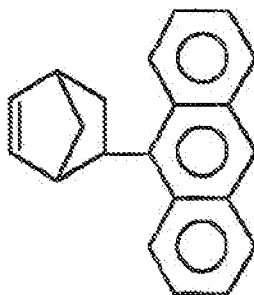
(17)



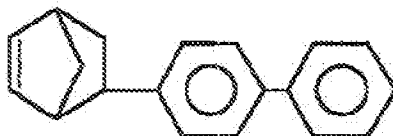
(18)



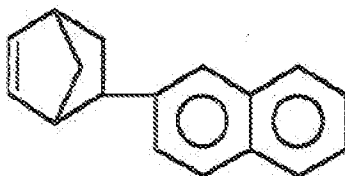
(19)



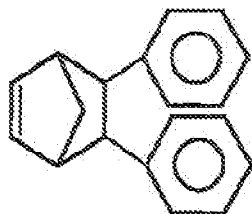
(20)



(21)



(22)



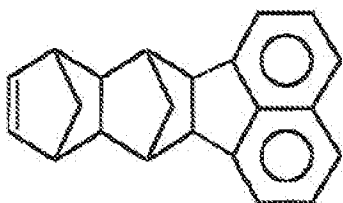
(23)



(24)



(25)



(26)



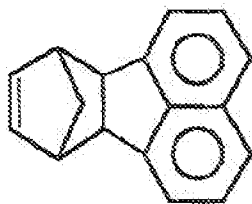
(27)



(28)



(29)



(30)

と、例えば、5-フェニル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン〔式(1)〕; 5-メチル-5-フェニル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン〔式(2)〕、5-ベンジル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン〔式(3)〕、5-トリル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン〔式(4)〕; 例、5-(4-メチルフエニル)-2-ノルボルネン〕、5-(エチルフエニル)-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン〔式(5)〕、5-(イソプロピルフエニル)-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン〔式(6)〕、8-フェニル-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン〔式(7)〕、8-メチル-8-フェニル-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン〔式(8)〕、8-ベンジル-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン〔式(9)〕、8-トリル-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン〔式(10)〕、8-(エチルフエニル)-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン〔式(11)〕、8-(イソプロピルフエニル)-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン〔式(12)〕、8,9-ジフェニル-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン〔式(13)〕、8-(ビフエニル)-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン〔式(14)〕、8-(β-ナフチル)-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン〔式(15)〕、8-(α-ナフチル)-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン〔式(16)〕、8-(アントラセニル)-テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン〔式(17)〕、11-フェニル-ヘキサシクロ [6, 6, 1, 1<sup>3,6</sup>, 0<sup>2,7</sup>, 0<sup>9,14</sup>] -4ヘプタデセン〔式(18)〕、6-(α-ナフチル)-ビシクロ [2, 2, 1]-ヘプト-2-エン〔式(19)〕、5-(アントラセニル)-ビシクロ [2, 2, 1]-ヘプト-2-エン〔式(20)〕、5-(ビフエニル)-ビシクロ [2, 2, 1]-ヘプト-2-エン〔式(21)〕、5-(β-ナフチル)-ビシクロ [2, 2, 1]-ヘプト-2-エン〔式(22)〕、5,6-ジフェニル-ビシクロ [2, 2, 1]-ヘプト-2-エン〔式(23)

3) ]、9-(2-ノルボルネン-5-イル)-カルバゾールなどを挙げる事ができる。

多環体構造中にノルボルネン環構造と芳香族環構造とを有する芳香環含有ノルボルネン系モノマーの化合物名を挙げると、例えば、1,4-メタノ-1,4,4a,4b,5,8,8a,9a-オクタヒドロフルオレン類; 1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン [式(24)]、1,4-メタノ-8-メチル-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1,4-メタノ-8-クロロ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1,4-メタノ-8-ブromo-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン等の1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン類; 1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロジベンゾフラン類; 1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロカルバゾール、1,4-メタノ-9-フェニル-1,4,

4a,9a-テトラヒドロカルバゾール等の1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロカルバゾール類; 1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン [式(25)] などの1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン類; 7,10-メタノ-6b,7,10,10a-テトラヒドロフルオランセン類; (シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物) にシクロペンタジエンをさらに付加した化合物 [式(26)]、11,12-ベンゾ-ペンタシクロ [6,5,1,1<sup>3,6</sup>,0<sup>2,7</sup>,0<sup>9,13</sup>] -4-ペンタデセン [式(27)]、11,12-ベンゾ-ペンタシクロ [6,6,1,1<sup>3,6</sup>,0<sup>2,7</sup>,0<sup>9,14</sup>] -4-ヘキサデセン [式(28)]、14,15-ベンゾ-ヘプタシクロ [8,7,0,1<sup>2,9</sup>,1<sup>4,7</sup>,1<sup>11,17</sup>,0<sup>3,8</sup>,0<sup>12,16</sup>] -5-エイコセン [式(29)]、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物 [式(30)] などを挙げる事ができる。

これらの芳香環含有ノルボルネン系モノマーは、前記化合物例以外にも、アルキル、アルキリデン、アルケニル置換誘導体、及びこれら置換または非置換の化合物のハロゲン、水酸基、エステル基 (例、アルキルエステル基)、アルコキシ

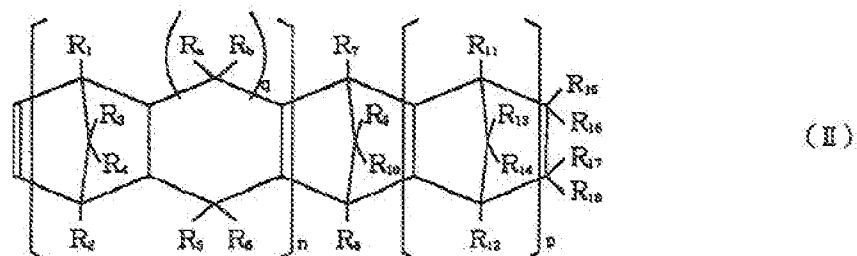
基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性置換体であってもよい。

芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられる。

これらの芳香環含有モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。芳香環含有ノルボルネン系重合体中の芳香環含有モノマー単位の含有量（結合量）は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常10重量%以上、好ましくは

30重量%以上、より好ましくは50重量%以上である。芳香環含有モノマー単位を含むことにより、各種配合剤の分散性が高度に改善される。

芳香環を含有しないその他のノルボルネン系モノマーとしては、例えば、特開平2-227424号公報、特開平2-276842号公報、及び特開平8-72210号公報などに開示されている公知のモノマーを使用することができる。芳香環を含有しないノルボルネン系モノマーは、代表的には、下式（II）で表される化合物である。



式（II）中、各記号の意味は、次のとおりである。

$n$  : 0 または 1 である。

$p$  : 0 または 正の整数 である。

$q$  : 0 または 1 である。

$R_1 \sim R_{18}$  : それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、エステル基（例えば、アルキルエステル基）、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、及び極性基（ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）が置換した炭化

水素基から選ばれる。R<sub>15</sub>～R<sub>16</sub>：それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、エステル基（例えば、アルキルエステル基）、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、及び極性基（ハロゲン

原子、アルコキシ基、水酸基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）が置換した炭化水素基から選ばれる。

式 (I I) において、R<sub>15</sub>～R<sub>16</sub>は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ、この単環または多環は二重結合を有していてもよい。R<sub>15</sub>とR<sub>16</sub>とで、またはR<sub>17</sub>とR<sub>18</sub>とでアルキリデン基を形成していてもよい。qが0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子を挙げることができる。炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～6のアルキル基；炭素原子数が2～20、好ましくは2～10、より好ましくは2～6のアルケニル基；炭素原子数が2～20、好ましくは2～10、より好ましくは2～6のアルキニル基；炭素原子数3～15、好ましくは3～8、より好ましくは5～6のシクロアルキル基；及び炭素原子数6～20、好ましくは6～16、より好ましくは6～10の芳香族炭化水素基；などを挙げることができる。極性基が置換した炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～6のハロゲン化アルキル基を挙げることができる。

芳香環を有しないノルボルネン系モノマーとしては、例えば、ノルボルネン、そのアルキル、アルキリデン、芳香族置換誘導体、及びこれら置換または非置換のノルボルネンのハロゲン、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性基置換体を挙げることができる。

より具体的に、芳香環を有しないノルボルネン系モノマーとしては、例えば、2-ノルボルネン〔即ち、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘ

プト-2-エン〕、5-メチル-2-ノルボルネン、5, 6-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、

5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-ヘキシル-2-ノルボルネン、5-オクチル-2-ノルボルネン、5-オクタデシル-2-ノルボルネン等が挙げられる。

また、芳香環を有しないノルボルネン系モノマーの他の具体例としては、ノルボルネンに一つ以上のシクロペンタジエンが付加した構造のモノマー、その上記と同様の誘導体や置換体、より具体的には、例えば、1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-2, 3-シクロペンタジエノナフタレン、6-メチル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 4:5, 10:6, 9-トリメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 5a, 6, 9, 9a, 10, 10a-ドデカヒドロ-2, 3-シクロペンタジエノアントラセン等；シクロペンタジエンの多量体である多環構造の単量体、その上記と同様の誘導体や置換体、より具体的には、ジシクロペンタジエン、2, 3-ジヒドロジシクロペンタジエン等；シクロペンタジエンとテトラヒドロインデン等との付加物、その上記と同様の誘導体や置換体、より具体的には、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 4b, 5, 8, 8a, 9a-オクタヒドロフルオレン、5, 8-メタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-2, 3-シクロペンタジエノナフタレン等；などが挙げられる。

芳香環含有ノルボルネン系重合体中のノルボルネン系モノマー（芳香環含有及び／またはその他のノルボルネン系モノマー）単位の含

有量（結合量）は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上である。ノルボルネン系モノマー単位の含有量が過度に少ないと、電気特性、耐熱性、耐ハンダ性、耐薬品性、及び機械的強度などの特性が充分でなくなるおそれがあり、好ましくない。

芳香族ビニル化合物以外のビニル化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3

ーメチルー1ーペンテン、3ーエチルー1ーペンテン、4ーメチルー1ーペンテン、4ーメチルー1ーヘキセン、4, 4ージメチルー1ーヘキセン、4, 4ージメチルー1ーペンテン、4ーエチルー1ーヘキセン、3ーエチルー1ーヘキセン、1ーオクテン、1ーデセン、1ードデセン、1ーテトラデセン、1ーヘキサデセン、1ーオクタデセン、1ーエイコセンなどの炭素数2～20のエチレンまたは $\alpha$ ーオレフィン；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4ージメチルシクロペンテン、3ーメチルシクロヘキセン、2ー(2ーメチルブチル)ー1ーシクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7aーテトラヒドロー4, 7ーメタノー1Hーインデンなどのシクロオレフィン；1, 4ーヘキサジエン、4ーメチルー1, 4ーヘキサジエン、5ーメチルー1, 4ーヘキサジエン、1, 7ーオクタジエンなどの非共役ジエン；などが挙げられる。これらのビニル系化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

## (2) 重合方法

ノルボルネン系モノマーの開環重合体または開環共重合体は、公知の重合方法により得ることができる。

開環重合触媒としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オ

スミウム、イリジウム、及び白金などから選ばれる金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒系；チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン、及びモリブデンから選ばれる金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒系などを用いることができる。

上記触媒系に第三成分を加えて、重合活性や開環重合の選択性を高めることができる。第三成分の具体例としては、分子状酸素、アルコール、エーテル、過酸化化物、カルボン酸、酸無水物、酸クロリド、エステル、ケトン、含窒素化合物、含硫黄化合物、含ハロゲン化合物、分子状ヨウ素、その他のルイス酸などが挙げられる。含窒素化合物としては、脂肪族または芳香族第三級アミンが好ましく、具体例としては、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、トリーnーブチルアミ



ン、ピリジン、 $\alpha$ -ピコリンなどが挙げられる。

開環（共）重合は、溶媒を用いなくても可能であるが、好ましくは不活性有機溶媒中で実施される。溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；*n*-ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；スチレンジクロリド、ジクロルエタン、ジクロルエチレン、テトラクロルエタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；などが挙げられる。

重合温度は、通常、 $-50^{\circ}\text{C}$ ～ $100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-30^{\circ}\text{C}$ ～ $80^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $60^{\circ}\text{C}$ の範囲内であり、重合圧力は、通常、 $0\sim 50\text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $0\sim 20\text{ kg/cm}^2$ の範囲内である。

ノルボルネン系モノマーと芳香族ビニル化合物及び／または芳香

族ビニル化合物以外のビニル化合物との付加共重合体を製造するには、公知の方法を採用することができる。具体的には、例えば、モノマー成分を炭化水素溶媒中でまたは溶媒が存在しない条件下で、溶媒またはノルボルネン系モノマーに可溶のパナジウム化合物と有機アルミニウム化合物、好ましくはハロゲン含有有機アルミニウム化合物とからなる触媒系の存在下で共重合させる方法を挙げることができる。炭化水素触媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；等が挙げられる。

重合温度は、通常、 $-50^{\circ}\text{C}$ ～ $100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-30^{\circ}\text{C}$ ～ $80^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $60^{\circ}\text{C}$ の範囲内であり、重合圧力は、通常、 $0\sim 50\text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $0\sim 20\text{ kg/cm}^2$ の範囲内である。

### （３）水素化方法

芳香環含有ノルボルネン系重合体の水素添加物（水素化重合体）は、常法に従って、芳香環含有ノルボルネン系重合体を水素添加触媒の存在下に、分子状水素により水素化する方法により得ることができる。水素添加される芳香環含有ノルボルネン系重合体は、多くの場合、主鎖構造中に炭素—炭素二重結合（不飽和結

合)を有する前述の開環重合体または開環共重合体である。

水素添加触媒としては、遷移金属化合物とアルキル金属化合物の組み合わせからなる触媒系、例えば、酢酸コバルト／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリイソブチルアルミニウム、チタノセンジクロリド／*n*-ブチルリチウム、ジルコノセンジクロリド／*sec*-ブチルリチウム、テトラブトキシチタネー

ト／ジメチルマグネシウム等の組み合わせが挙げられる。

水素添加反応は、通常、不活性有機溶媒中で実施する。有機溶媒としては、生成する水素添加物の溶解性に優れていることから、炭化水素系溶媒が好ましく、環状炭化水素系溶媒がより好ましい。このような炭化水素系溶媒としては、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；*n*-ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、デカリン等の脂環族炭化水素；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；等が挙げられ、これらの2種以上を混合して使用することもできる。通常は、重合反応溶媒と同じでよく、重合反応液にそのまま水素添加触媒を添加して反応させればよい。

本発明で使用する芳香環含有ノルボルネン系重合体は、耐候性や耐光劣化性が高いことが好ましく、そのために、開環(共)重合体は、主鎖構造中の不飽和結合の通常95%以上、好ましくは98%以上、より好ましくは99%以上は飽和していることが好ましい。側鎖に非共役の炭素-炭素二重結合が存在する場合も、同様に高度に飽和していることが好ましい。ただし、芳香環構造については、本発明の目的を達成するには、通常10%以上、好ましくは20%以上、より好ましくは30%以上、特に好ましくは40%以上が残存していることが望ましい。芳香環構造中の不飽和結合は、<sup>1</sup>H-NMRによる分析により、主鎖構造中の不飽和結合や側鎖構造中の非共役不飽和結合と区別して認識することができる。

主鎖構造中の炭素-炭素二重結合を主として水素添加するには、通常、-20℃～120℃、好ましくは0～100℃、より好ましくは20～80℃の温度で、通常、0.1～50 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは0.5～30 kg/cm<sup>2</sup>、より好ましくは1～20 kg/cm<sup>2</sup>

の水素圧力で水素添加反応を行うことが望ましい。この水素添加反応により、側鎖に非共役の炭素—炭素二重結合が存在する場合、同様に水素添加される。

#### (4) 芳香環含有ノルボルネン系重合体

本発明で使用する芳香環含有ノルボルネン系重合体の分子量は、トルエンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) 法によるポリスチレン換算の数平均分子量 ( $M_n$ ) で、500～500,000、好ましくは1,000～100,000、より好ましくは2,000～50,000、最も好ましくは5,000～35,000の範囲内である。

芳香環含有ノルボルネン系重合体の数平均分子量が、過度に小さいと機械的強度が充分でなく、逆に、過度に大きいと配合剤の分散性が充分でなく、いずれも好ましくない。

本発明で使用する芳香環含有ノルボルネン系重合体の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、通常、4以下、好ましくは3以下、より好ましくは2以下である。分子量分布を小さくすることにより、機械的強度を高めることができる。

芳香環含有ノルボルネン系重合体は、特開平3—95235号公報などで公知の方法により、 $\alpha$ 、 $\beta$ —不飽和カルボン酸、その誘導体、スチレン系炭化水素、オレフィン系不飽和結合及び加水分解可能な基を持つ有機ケイ素化合物、不飽和エポキシ単量体などを用いて変性させてもよい。変性剤としては、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、これらの酸無水物または不飽和カルボン酸のアルキルエステル等の誘導体が好ましい。

#### 架橋性重合体組成物

本発明の組成物は、数平均分子量 ( $M_n$ ) 500～500,000

の芳香環含有ノルボルネン系重合体と架橋剤を必須成分として含有する架橋性重合体組成物である。

本発明の架橋性重合体組成物の架橋方法は、特に制限はなく、例えば、熱、光、及び放射線などを用いて行うことができ、使用する架橋剤の種類は、それらの手段により適宜選択される。熱可塑性ノルボルネン系樹脂として芳香環含有ノル

ボルネン系重合体を使用すると、種々の架橋剤に対しても、その分散性が良好となる。

本発明の架橋性重合体組成物には、架橋剤に加えて、所望により架橋助剤、熱硬化性樹脂、難燃剤、その他の配合剤、溶媒などを配合することができる。

### (1) 架橋剤

架橋剤としては、特に限定されず、例えば、有機過酸化物、光によりラジカルを発生する光架橋剤、加熱によってその能力を発揮する熱硬化型架橋剤などを挙げることができる。

有機過酸化物としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類；1, 1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ブタンなどのパーオキシケタール類；*t*-ブチルヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類；ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン-3,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス（*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル）ベンゼンなどのジアルキルパーオキシド類；オクタノイルパーオキシド、イソブチリルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類；パーオキシジカーボネートなどのパーオキシエステル類；が挙げられる。これらの中

でも、硬化後の樹脂の性能から、ジアルキルパーオキシドが好ましく、アルキル基の種類は、成形温度によって変えるのがよい。

光によりラジカルを発生する光架橋剤としては、例えば、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル系化合物；ベンゾフェノン、メチルオルソベンゾイルベンゾエート、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；ジベンジル、ベンジルメチルケタール等のベンジル系化合物；2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、2, 2-ジエトキ

シアセトフェノン、4'-フェノキシ-2,2-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン系化合物；2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン系化合物；2-エチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、ナフトキノンのアントラキノン系化合物；2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-ドデシル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン等のプロピオフェノン系化合物；オクテン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、オクテン酸マンガン、ナフテン酸マンガン等の有機酸金属塩；等の光架橋剤を挙げることができる。

加熱によりその能力を発揮する熱硬化型架橋剤としては、脂肪族ポリアミン、脂環族ポリアミン、芳香族ポリアミン、ビスアジド、酸無水物、ジカルボン酸、多価フェノール、ポリアミド、ジイソシアネートなどが挙げられる。より具体的に、熱硬化型架橋剤としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレントトラミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンなどの脂肪族ポ

リアミン；ジアミノシクロヘキサン、3(4),8(9)-ビス(アミノメチル)トリシクロ[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]デカン；1,3-(ジアミノメチル)シクロヘキサン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンなどの脂肪族ポリアミン；4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、 $\alpha,\alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-1,3-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha,\alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、メタフェニレンジアミン等の芳香族ポリアミン類；4,4'-ビスアジドベンザル(4-メチル)シクロヘキサノン、4,4'-ジアジドカルコン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ジアジドジフェニルスルホン、4,4'-ジアジドジフェニルメタン、2,2'-ジアジドスチルベンなどのビスアジド；無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ナジック酸無水物、1,2-シクロヘキサンジカ

ルボン酸無水物、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性環状オレフィン系樹脂等の酸無水物類；フマル酸、フタル酸、マレイン酸、トリメリット酸、ハイミック酸等のジカルボン酸類；フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等の多価フェノール類；ナイロンー6、ナイロンー66、ナイロンー610、ナイロンー11、ナイロンー612、ナイロンー12、ナイロンー46、メトキシメチル化ポリアミド、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド等のポリアミド

類；ヘキサメチレンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート等のジイソシアネート類；等が挙げられる。これらは、一種でも二種以上の混合物として使用しても良い。これらの中でも、脂肪族系ポリアミン、芳香族系ポリアミンが、均一に分散されやすく好ましい。

これらの架橋剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせることで用いることができる。架橋剤の配合割合は、芳香環含有ノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常0.001～30重量部、好ましくは0.001～15重量部、より好ましくは0.1～10重量部、最も好ましくは0.5～5重量部の範囲である。架橋剤の配合割合がこの範囲にあるときに、架橋性及び架橋物の電気特性、耐薬品性、耐水性などの特性が高度にバランスされ好適である。

## (2) 架橋助剤

本発明においては、架橋助剤を使用することにより、架橋性及び配合剤の分散性をさらに高めることができるので好適である。

本発明で使用する架橋助剤は、特に限定されず、例えば、多官能モノマー、光増感剤、硬化促進剤などが、それぞれの架橋剤の種類に応じて使用することができる。より具体的には、特開昭62-34924号公報などに開示されているで公知の架橋助剤でよく、例えば、キノンジオキシム、ベンゾキノンジオキシム、p-ニトロソフェノール等のオキシム・ニトロソ系架橋助剤；N,N-m-フェニレンビスマレイミド等のマレイミド系架橋助剤；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等のアリル系架橋助剤；エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等

のメタクリレート系架橋助剤；ビニ

ルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼンなどのビニル系架橋助剤；等が例示される。これらの架橋助剤は、主として、有機過酸化物または光架橋剤と併用される。これらの中でも、アリル系架橋助剤、メタクリレート系架橋助剤が、均一に分散させやすく好ましい。

また、熱硬化型架橋剤と併用する硬化促進剤としては、例えば、ピリジン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、ジメチルホルムアミド、イミダゾール類等のアミン類などが例示され、硬化速度の調整を行ったり、架橋反応の効率をさらに良くする目的で添加される。

架橋助剤の添加量は、架橋剤の種類により適宜選択されるが、架橋剤1重量部に対して、通常、0.1～10重量部、好ましくは0.2～5重量部である。架橋助剤の添加量は、少なすぎると架橋が起こりにくく、逆に、添加量が多すぎると、架橋した樹脂の電気特性、耐水性、耐湿性等が低下するおそれが生じる。

### (3) 熱硬化性樹脂

本発明の架橋性重合体組成物においては、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を添加すると、積層体の接着強度が高度に改善され好適である。

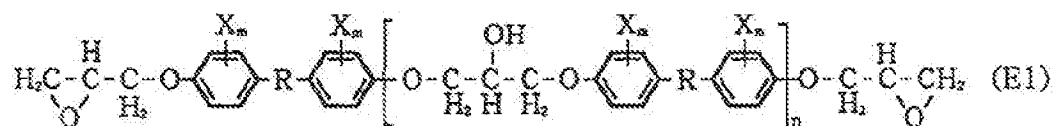
熱硬化性樹脂としては、特に制限はなく、一般的に使用されているものが用いられ、例えば、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラニン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などが挙げられる。これらの中でも、エポキシ樹脂が好ましい。

熱硬化性樹脂は、通常、低分子量原料と硬化剤とからなる。例えば、エポキシ樹脂の場合は、エポキシ化合物と種々の硬化剤で構成

される。

エポキシ化合物としては、分子中にエポキシ基を有する化合物であれば特に制限はなく、ビスフェノール型、ノボラック型、脂環式型、複素環型、グリセリン型、ジシクロペンタジエン型などのエポキシ樹脂として用いられている化合物を

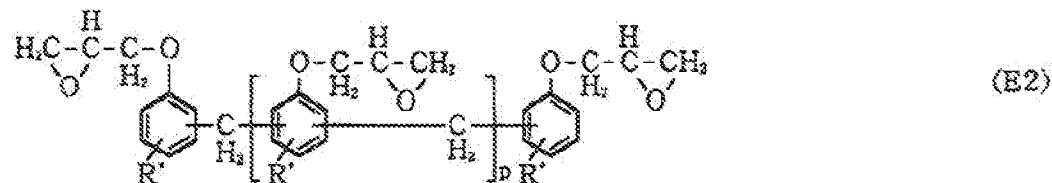
挙げることができる。これらの中でも、式(E1)に示すハロゲン化ビスフェノール型エポキシ化合物が好ましい。



(式中、Xは、ハロゲン原子であり、Rは、二価の炭化水素基であり、mは、1～3の整数であり、nは、0または1以上の整数である。)

式(E1)のエポキシ化合物において、mがすべて2であり、nが実質的に0であり、ハロゲン原子Xが臭素原子であり、Rがイソプロピリデン基であるものが好ましい。

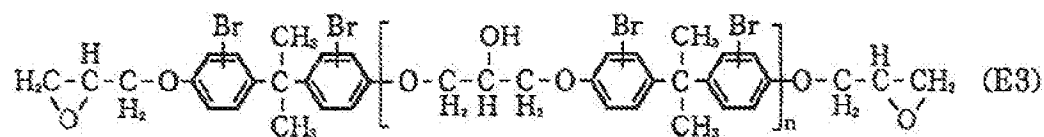
また、式(E2)に示すノボラック型エポキシ化合物が好ましく用いられる。



(式中、R'は、水素原子または炭素原子数1～20のアルキル基であり、pは、0または1以上の整数である。)

式(E2)のエポキシ化合物において、pの平均値が0～5であり、R'が水素原子またはメチル基であるものが好ましい。

これらのエポキシ化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで使用することができる。難燃性を重視する場合には、式(E1)のビスフェノール型エポキシ化合物が好ましく、耐熱性と耐薬品性を向上させたい場合には、式(E2)のノボラック型エポキシ化合物が好ましい。式(E1)のエポキシ化合物の具体例として、式(E3)で表される化合物を挙げることができる。



式(E3)で表されるハロゲン化ビスフェノール型エポキシ化合物としては、



例えば、Br含有率が20重量%のものや50重量%のものなどが市販されている。

エポキシ樹脂の硬化剤としては、例えば、アミン系化合物、イミダゾール系化合物、ジアザビシクロウンデセンのような含窒素複素環式化合物、有機ホスフィン、有機ボロン錯体、第四級アンモニウム化合物、第四級ホスホニウムなどが挙げられる。

熱硬化性樹脂の配合割合は、芳香環含有ノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常3～150重量部、好ましくは10～140重量部、より好ましくは15～120重量部である。

#### (4) 難燃剤

本発明で使用する難燃剤としては、特に制約はないが、架橋剤によって分解、変性、及び変質しないものが好ましい。

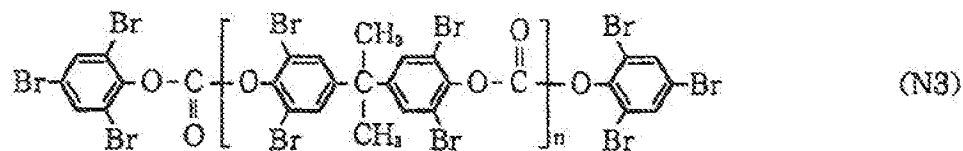
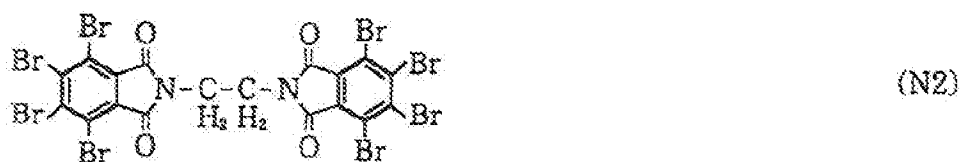
ハロゲン系難燃剤としては、塩素系及び臭素系の種々の難燃剤が使用可能であるが、難燃化効果、成形時の耐熱性、重合体中への分散性、重合体物性に対する影響等の面からみて、ヘキサブロモベンゼン、ペンタブロモエチルベンゼン、ヘキサブロモビフェニル、デ

カブロモジフェニル、ヘキサブロモジフェニルオキシサイド、オクタブロモジフェニルオキシサイド、デカブロモジフェニルオキシサイド、ペンタブロモシクロヘキサン、テトラブロモビスフェノールA、及びその誘導体〔例えば、テトラブロモビスフェノールAービス（ヒドロキシエチルエーテル）、テトラブロモビスフェノールAービス（2，3－ジブロモプロピルエーテル）、テトラブロモビスフェノールAービス（プロモエチルエーテル）、テトラブロモビスフェノールAービス（アリルエーテル）等〕、テトラブロモビスフェノールS、及びその誘導体〔例えば、テトラブロモビスフェノールSービス（ヒドロキシエチルエーテル）、テトラブロモビスフェノールSービス（2，3－ジブロモプロピルエーテル）等〕、テトラブロモ無水フタル酸、及びその誘導体〔例えば、テトラブロモフタルイミド、エチレンビステトラブロモフタルイミド等〕、エチレンビス（5，6－ジブロモノルボルネン－2，3－ジカルボキシイミド）、トリス－（2，3－ジブ

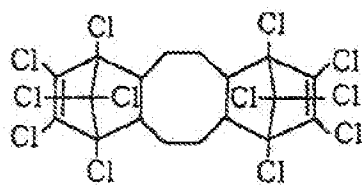
ロモプロピルー 1) -イソシアヌレート、ヘキサクロロシクロペンタジエンのディールス・アルダー反応の付加物、トリブロモフェニルグリシジルエーテル、トリブロモフェニルアクリレート、エチレンビストリブロモフェニルエーテル、エチレンビスペンタブロモフェニルエーテル、テトラデカブロモジフェノキシベンゼン、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンオキサイド、臭素化エポキシ樹脂、臭素化ポリカーボネート、ポリペンタブロモベンジルアクリレート、オクタブロモナフタレン、ヘキサブロモシクロドデカン、ビス(トリブロモフェニル)フマルアミド、N-メチルヘキサブロモジフェニルアミン等が好ましい。

本発明で使用する難燃剤の中でも特に好ましい難燃剤について、化学式を挙げて説明する。重合体組成物中への均一分散性や、架橋

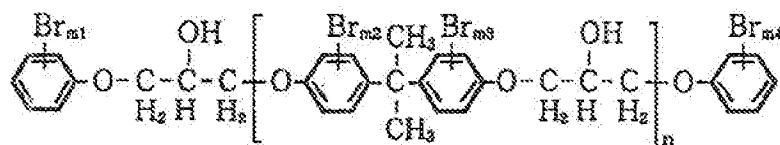
反応工程において、有機過酸化物などの架橋剤により分解、変性、及び変質を受けにくい難燃剤として、以下の式(N1)～(N9)に示す化合物を好ましいものとして挙げることができる。



(式中、nは、0または1以上の整数である。)

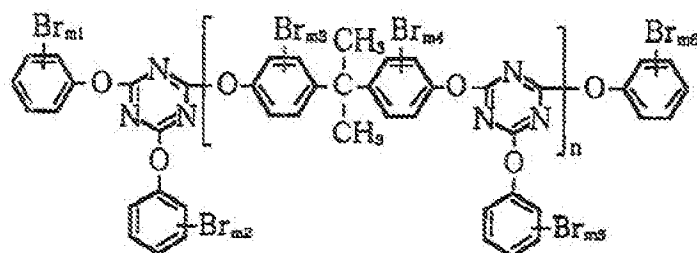


(N4)



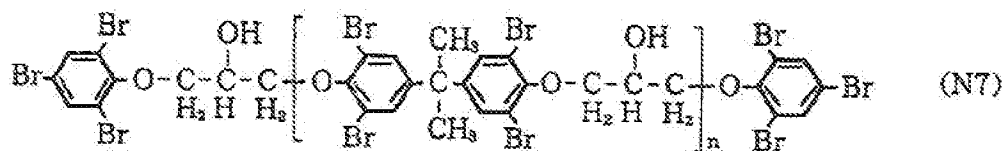
(N5)

(式中、 $n$ は、0または1以上の整数であり、 $m_1 \sim m_4$ は、1以上の整数で、かつ、 $1 \leq m_1 \leq 5$ 、 $1 \leq m_2 \leq 4$ 、 $1 \leq m_3 \leq 4$ 、 $1 \leq m_4 \leq 5$ であり、好ましくは $2 \leq m_1 \leq 4$ 、 $5 \leq m_2 \leq 3$ 、 $2 \leq m_3 \leq 3$ 、 $2 \leq m_4 \leq 4$ であり、特に好ましくは $m_1 = 3$ 、 $m_2 = 2$ 、 $m_3 = 2$ 、 $m_4 = 3$ である。)



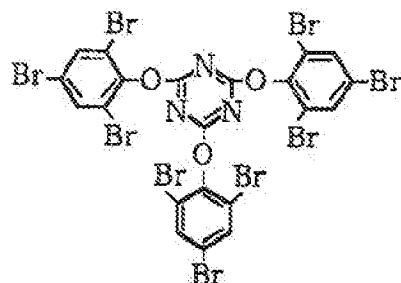
(N6)

(式中、 $n$ は、0または1以上の整数であり、 $m_1 \sim m_6$ は、1以上の整数で、かつ、 $1 \leq m_1 \leq 5$ 、 $1 \leq m_2 \leq 5$ 、 $1 \leq m_3 \leq 4$ 、 $1 \leq m_4 \leq 4$ 、 $1 \leq m_5 \leq 5$ 、 $1 \leq m_6 \leq 5$ であり、好ましくは $2 \leq m_1 \leq 4$ 、 $2 \leq m_2 \leq 4$ 、 $2 \leq m_3 \leq 3$ 、 $2 \leq m_4 \leq 3$ 、 $2 \leq m_5 \leq 3$ 、 $2 \leq m_6 \leq 4$ であり、特に好ましくは $m_1 = 3$ 、 $m_2 = 2$ 、 $m_3 = 2$ 、 $m_4 = 2$ 、 $m_5 = 3$ 、 $m_6 = 3$ である。)



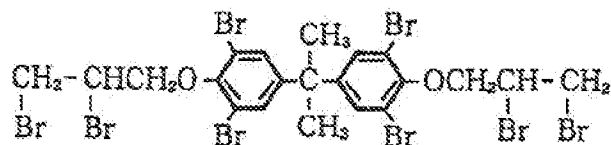
(N7)

(式N7の化合物は、式N5の化合物の具体例である。)



(N8)

(式N 8 の化合物は、式N 6 の化合物の具体例である。)



(N9)

なお、前記熱硬化性樹脂中のハロゲン化ビスフェノール型エポキシ化合物も難燃剤の一種である。

難燃剤の配合割合は、芳香環含有ノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常3～150重量部、好ましくは10～140重量部、特に好ましくは15～120重量部である。

難燃剤の難燃化効果をより有効に発揮させるために、難燃助剤として、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム、二塩化アンチモン等のアンチモン系難燃助剤を用いることができる。これらの難燃助剤は、難燃剤100重量部に対して、通常1～30重量部、好ましくは2～20重量部の割合で使用される。

#### (5) その他の配合剤

本発明の架橋性重合体組成物には、必要に応じて、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、有機または無機の充填剤などの各種配合剤を適量添加することができる。

具体的には、例えば、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、β-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル、2,2'-オ

キザミドビス [エチルー 3 (3, 5-ジ-tert-ブチルー 4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] などのフェノール系酸化防止剤; トリスノニルフェニルホスファイト、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト等のリン系安定剤; ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩; グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリ

トールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等の多価アルコール脂肪酸エステル; 合成ハイドロタルサイト; アミン系の帯電防止剤; シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤等のカップリング剤; 可塑剤; 顔料や染料などの着色剤; などを挙げることができる。

有機または無機の充填剤としては、粉末状、粒状、繊維状などの各種充填剤を使用することができる。具体的には、充填剤として、例えば、シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維などを挙げることができる。

本発明の目的を損なわない範囲内において、機械的特性などの物性を調節する目的で、架橋性重合体組成物に、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリエステル、ポリアミド、ポリアリーレート、ポリサルホン等の異種の熱可塑性樹脂を配合することができる。

これらの配合剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる配合することができる。配合割合は、それぞれの機能及び使用目的に応じて適宜定める

ことができる。

#### (6) 溶媒

本発明では、芳香環含有ノルボルネン系重合体を溶媒に溶解させて、プリプレグ用の含浸用溶液を調製したり、溶液流延法によりシート（フィルムを含む）を製造したりすることができる。

このように、溶媒を用いて芳香環含有ノルボルネン系重合体を溶解させる場合には、使用する溶媒として、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；*n*-ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；などを挙げるることができる。

溶媒は、芳香環含有ノルボルネン系重合体、架橋剤、及び必要に応じて配合する各成分を均一に溶解ないしは分散するに足りる量比で用いる。

成形体、プリプレグ、積層体など

本発明においては、架橋性重合体組成物を成形した後、架橋させて架橋性成形体を得る。架橋性重合体組成物を成形する方法は、成形途中での架橋により成形性の悪化が起こらないように、溶媒に溶解して成形するか、架橋反応が起こらない温度または架橋速度が十分に遅い温度で熔融して成形する。具体的には、溶媒に溶解した架橋性重合体組成物を、平坦な支持体上に流延し、溶媒を除去して、シートに成形するか、基材に含浸させて成形する。

#### (1) プリプレグ

本発明の架橋成形体の具体例の一つであるプリプレグは、トルエン、シクロヘキサン、キシレン等の溶媒中に、ノルボルネン系重合体、架橋剤、及び必要に応じて各種配合剤を均一に溶解ないしは分散させ、次いで、補強基材に含浸させた後、乾燥させて溶媒を除去して製造される。一般に、プリプレグは、50～500  $\mu\text{m}$ 程度の

厚さになるようにすることが好ましい。

溶媒としては、前記の如きものを使用することができる。溶媒の使用割合は、

固形分濃度が、通常1～90重量%、好ましくは5～85重量%、より好ましくは10～80重量%、最も好ましくは20～80重量%になるように調整される。

補強基材としては、例えば、紙基材（例えば、リントー紙、クラフト紙）、ガラス基材（例えば、ガラスクロス、ガラスマット、ガラスペーパー、クォーツファイバー）、及び合成樹脂繊維基材（例えば、ポリエステル繊維、アラミド繊維）を用いることができる。これらの補強基材は、シランカップリング剤などの処理剤で表面処理されていてもよい。これらの補強基材は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

補強基材に対する架橋性重合体組成物の含浸割合は、使用目的に応じて適宜選択されるが、ブリブreg全量基準で、通常1～90重量%、好ましくは10～80重量%、より好ましくは20～70重量%の範囲である。

## (2) シート

本発明の架橋性成形体の具体例の一つであるシートを製造する方法は、特に限定されないが、一般には、キャスト法が用いられる。具体的には、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の溶媒中に、本発明の架橋性重合体組成物を固形分濃度5～50重量%程度になるように溶解ないしは分散させ、支持体の平滑面上に流延または塗布し、乾燥等により溶剤を除去し、平滑面から剥離してシートを得る。乾燥により溶媒を除去する場合には、急速な乾燥により発泡することのない方法を選択することが好ましく、例えば、低温である程度溶媒を揮発させた後、温度を上げて溶媒を充分

に揮発させるようにすればよい。

支持体としては、鏡面処理を施した金属板や樹脂製のキャリアフィルム等を用いることができる。樹脂製のキャリアフィルムを用いる場合、樹脂素材の耐溶剤性及び耐熱性に注意して、用いる溶媒や乾燥条件を決める。

キャスト法により得られるシートは、一般に、10 $\mu$ m～1mm程度の厚みを有する。これらのシートは、架橋することにより、層間絶縁膜、防湿層、質用フィルム等として用いることができる。また、次に記載する積層体の製造に

用いることもできる。

### (3) 積層体

本発明の架橋性重合体組成物を用いて得られる架橋成形品の具体例の一つである積層板などの積層体は、前述のプリプレグ及び／または未架橋のシートを必要枚数積み重ね、加熱圧縮成形して架橋・熱融着させることにより、必要な厚さにしたものである。積層板が回路基板（例えば、プリント配線板、多層プリント配線板、高密度配線板など）の場合、一般に、複数枚のプリプレグを積み重ねて、加熱圧縮成形して絶縁層を形成する。プリプレグとシートを組み合わせる積層してもよく、また、使用分野によっては、シートのみを複数枚積層してもよい。

積層板を回路基板として用いる場合には、例えば、金属箔等からなる配線用導電層（金属層）をさらに積層したり、金属層表面のエッチング処理等により回路を形成する。配線用導電層は、完成品である積層板の外部表面（片面または両面）に積層するのみでなく、内層回路を形成する等の目的によっては、積層板の内部に積層されていてもよい。エッチング処理等の二次加工時の反り防止のためには、プリプレグ及び／またはシートを上下対象に組み合わせる積層

することが好ましい。

積層板を得るには、例えば、所要枚数重ねたプリプレグ及び／またはシートの表面を、用いたノルボルネン系樹脂に応じた熱融着温度以上、通常150～300℃程度に加熱し、30～80 kgf/cm<sup>2</sup>程度に加圧して、各層の間に架橋・熱融着させて積層板を得る。

金属箔の積層以外に、積層体に金属層を形成する他の方法としては、蒸着、電気メッキ、スパッター、イオンメッキ、噴霧、及びレーザリングなどが挙げられる。一般に使用される金属は、銅、ニッケル、錫、銀、金、アルミニウム、白金、チタン、亜鉛、及びクロムなどである。回路基板においては、銅が最も頻繁に使用されている。

### (4) 架橋

本発明においては、架橋性成形体を単独で、または積層して、一定温度以上に加熱して架橋させて架橋成形体を得る。架橋反応を生じさせる温度は、主として



有機過酸化物と架橋助剤の組み合わせによって決められるが、通常、80～350℃、好ましくは120℃～300℃、より好ましくは150～250℃の温度に加熱することにより架橋する。また、架橋時間は、有機過酸化物の半減期の4倍程度にするのが好ましく、通常、5～120分、好ましくは10～90分、さらに好ましくは20～60分である。架橋剤として光架橋剤を用いた場合には、光照射により架橋させることができる。熱硬化型架橋剤を用いる場合には、該架橋剤がその能力を発揮する温度に加熱して架橋させる。架橋性成形体を積層して架橋すると、各層の間で熱融着・架橋が起こり、一体の架橋成形品が得られる。

#### (5) 架橋成形体

本発明の架橋成形体として、積層板、回路基板、層間絶縁膜、防

湿層成形用フィルム等が例示される。

本発明の架橋成形体は、吸水率が0.03%以下であり、 $10^{15} \sim 10^{17} \Omega$ 、1MHzでの誘電率と誘電正接が、それぞれ2.0～2.5、0.001～0.0007である。したがって、本発明の架橋成形体は、従来の熱硬化性樹脂製成形体に比べて、耐水性及び電気特性に優れている。一方、本発明の架橋成形体の耐熱性については、従来の熱硬化性樹脂製成形品と同等である。例えば、本発明の銅箔を積層した積層板に260℃のハンダを30秒間接触させても、銅箔の剥離やフクレの発生等の異常は認められない。

本発明の架橋成形体は、難燃性に優れたもの、具体的には、UL-94規格においてV-2またはそれよりも優れた難燃性を示すものが好ましく、V-1またはV-0の難燃性を示すものがより好ましく、V-0の難燃性を示すものが特に好ましい。このような難燃性の架橋性成形体を得るためには、前述のような難燃剤を含有させた架橋性樹脂組成物を用いればよい。

#### <実施例>

以下に、合成例、実施例、及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。なお、物性の測定法は、次のとおりである。

(1) ガラス移転温度は、示差走査熱量法(DSC法)により測定した。

(2) 分子量は、特に断りのない限り、トルエンを溶媒とするゲル・パーミエー

ション・クロマトグラフィー（GPC）法によるポリスチレン換算値として測定した。

（３）主鎖及び側鎖の非共役の炭素－炭素二重結合（不飽和結合）の水素添加率は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した。

（４）共重合比率は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した。

（５）難燃性は、米国UL－94試験規格に従って測定した。

（６）1MHzにおける誘電率、誘電正接、及び吸水率は、JISC6481に準じて測定した。

（７）銅箔引き剥し強度は、積層体から幅20mm、さ100mmの試験片を取り出し、銅箔面に幅10mmの平行な切り込みを入れた後、引張試験機にて面に対して垂直な方向に50mm／分の早さで連続的に銅箔を引き剥し、その時の応力の最低値を示した。

（８）耐トルエン性は、銅箔を除去した積層体を25mm角に切り出し、トルエン中で5分間煮沸した後、外観の変化を目視により観察し、以下の基準で評価した。

○：外観に変化なし、

×：外観に変化あり。

（９）耐ハンダ性は、銅箔を除去した積層体を25mm角に切り出し、260℃のハンダ浴中に120秒間浮かべた後、外観の変化を目視により観察し、以下の基準で評価した。

○：外観に変化なし、

×：外観に変化あり。

#### [合成例1]

窒素ガスで置換した内容積1リットルのフラスコに、1，4－メタノー1，4，4a，9a－テトラヒドロフルオレン（以下、「MTF」と略記）5gと、トルエン120gを加え、重合触媒としてトリイソブチルアルミニウム0.287mmolとイソブチルアルコール0.287mmol、及び分子量調整剤として1－ヘキセン5.75mmolを添加した。次いで、六塩化タングステン0.0

5.7 mmol を添加し、40℃で5分間攪拌した。その後、MTF 4.5 g と六塩化タ

ングステン0.086 mmol を約30分間で連続的に系内に滴下した。滴下終了後、さらに30分間攪拌して開環重合反応を終了した。

得られた重合反応液を内容積1リットルのオートクレーブ内に移し、トルエン160 g を加え、次いで、ニッケルアセチルアセテート0.5 g と、トリイソブチルアルミニウムの30重量%トルエン溶液5.15 g との混合物を加えた。オートクレーブ内を水素ガスで置換した後、攪拌しながら80℃に昇温した。温度が安定したところで、水素ガス圧力を30 kg/cm<sup>2</sup>に昇圧し、反応過程で消費される水素ガスを補充しながら3時間水素添加反応を行った。次いで、4.2 g の水と、活性アルミナ（表面積320 cm<sup>2</sup>/g、細孔容量0.8 cm<sup>3</sup>/g、平均粒径15 μm；水澤化学製、ネオビードD粉末）を2.5 g 加え、80℃にて1時間攪拌した後、固形分をろ過して除去した。このようにして得られた水素添加反応液を、3リットルのイソプロピルアルコール中に注いで析出させ、ろ別して、水素添加ポリマーを回収した。回収したポリマーを100℃、1 Torr 以下で48時間乾燥させた。得られた水素添加ポリマー（ポリマーA）は<sup>1</sup>H-NMR測定により、主鎖の不飽和結合の水素添加率が99%以上で、ベンゼン環の水素添加率がほぼ0%であり、数平均分子量（M<sub>n</sub>）が13,200で、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）が21,700の白色粉末であった。

#### [合成例2]

1-ヘキセンの使用量を5.75 mmol から3.83 mmol に変えたこと以外は、合成例1と同様にして、開環重合反応及び水素添加反応を行い、主鎖の不飽和結合の水素添加率が99%以上で、ベンゼン環の水素添加率がほぼ0%であり、数平均分子量（M<sub>n</sub>）

が17,500、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）が29,100の水素添加ポリマー（ポリマーをB）を得た。

#### [合成例3]

1-ヘキセンの使用量を5.75mmolから2.30mmolに変えたこと以外は、合成例1と同様にして、重合反応及び水素添加反応を行い、主鎖の不飽和結合の水素添加率が99%以上で、ベンゼン環の水素添加率がほぼ0%であり、数平均分子量(Mn)が31,200、重量平均分子量(Mw)が55,800の水素添加ポリマー(ポリマーC)を得た。

[合成例4]

1-ヘキセンの使用量を5.75mmolから2.30mmolに変え、かつ、水素添加反応における反応温度を80℃から40℃に変えたこと以外は、合成例1と同様にして、重合反応及び水素添加反応を行い、主鎖の不飽和結合の水素添加率が99%以上で、ベンゼン環の水素添加率が51%であり、数平均分子量(Mn)が28,500、重量平均分子量(Mw)が51,700の水素添加ポリマー(ポリマーD)を得た。

[合成例5]

MTFを、MTF50重量%とテトラシクロドデセン(以下、「TCD」と略記)50重量%との混合モノマーに変え、かつ、1-ヘキセンの使用量を5.75mmolから2.30mmolに変えたこと以外は、合成例1と同様にして、重合反応及び水素添加反応を行い、主鎖の不飽和結合の水素添加率が99%以上で、ベンゼン環の水素添加率がほぼ0%であり、数平均分子量(Mn)が27,200、重量平均分子量(Mw)が49,100、そしてMTFとTCDの共重合比率が50:50(重量比)の水素添加ポリマー(ポリマー

E)を得た。

[合成例6]

MTFを、MTF20重量%とメチルテトラシクロドデセン(以下、「MTD」と略記)80重量%との混合モノマーに変え、かつ、1-ヘキセンの使用量を5.75mmolから2.30mmolに変えたこと以外は、合成例1と同様にして、重合反応及び水素添加反応を行い、主鎖の不飽和結合の水素添加率が99%以上で、ベンゼン環の水素添加率がほぼ0%であり、数平均分子量(Mn)が30,300、重量平均分子量(Mw)が53,900、そしてMTFとMTD

の共重合比率が20：80（重量比）の水素添加ポリマー（ポリマーF）を得た。

〔合成例7〕

MTFを、MTF10重量%とMTD90重量%との混合モノマーに変え、かつ、1-ヘキセンの使用量を5.75mmolから2.30mmolに変えたこと以外は、合成例1と同様にして、重合反応及び水素添加反応を行い、主鎖の不飽和結合の水素添加率が99%以上で、ベンゼン環の水素添加率がほぼ0%であり、数平均分子量（Mn）が32,400、重量平均分子量（Mw）が57,900、そしてMTFとMTDの共重合比率が10：90（重量比）の水素添加ポリマー（ポリマーG）を得た。

〔合成例8〕

MTFを、5-フェニル-2-ノルボルネン（以下、「PNB」と略記）50重量%とTCD50重量%との混合モノマーに変え、かつ、1-ヘキセンの使用量を5.75mmolから2.30mmolに変えたこと以外は、合成例1と同様にして、重合反応及び水素添加反応を行い、主鎖の不飽和結合の水素添加率が99%以上で、ベ

ンゼン環の水素添加率がほぼ0%であり、数平均分子量（Mn）が29,200、重量平均分子量（Mw）が53,100、そしてPNBとTCDの共重合比率が50：50（重量比）の水素添加ポリマー（ポリマーH）を得た。

〔合成例9〕

窒素ガスで置換した内容積1リットルの重合器に、MTFのシクロヘキサン溶液、触媒としてVO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub>のシクロヘキサン溶液、及びエチルアルミニウムセスキクロライド[Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2.5</sub>Cl<sub>1.5</sub>]のシクロヘキサン溶液を、重合器内での濃度がそれぞれ60g/リットル、0.5mmol/リットル、4.0mmol/リットルとなるように供給し、これにエチレンを15リットル/Hrと、水素ガスを2.5リットル/Hrの割合で供給し、系内を10℃に制御した。一方、重合器上部から、連続的にフラスコ内の重合液の全量が1リットルとなり、平均滞留時間が0.5時間となるように重合液を抜き出した。

抜き出した重合液にイソプロピルアルコールを少量添加して重合を停止し、その後、水1リットルに対して濃塩酸5mlを添加した水溶液を1対1の割合でホモジナイザーを用いて強撹拌下で接触させ、触媒残査を水相へ移行させた。上記混合液を静置し、水相を除去後、さらに蒸留水で2回水洗を行い、重合液を精製分離した。

この重合液を3リットルのアセトン中に注いでポリマーを析出させ、ろ別して回収した。次いで、回収したポリマーを100℃、1 Torr以下で48時間乾燥させた。得られたポリマー（ポリマーI；MTF／エチレン付加共重合体）は、エチレン含有率62モル%、数平均分子量（Mn）が10,500、重量平均分子量（Mw）が37,800の白色粉末であった。

#### [合成例10]

MTFをエチルテトラシクロドデセン（ETD）に、1-ヘキセンの使用量を5.75mmolから2.30mmolに変えたこと以外は、合成例1と同様にして、数平均分子量（Mn）が28,500、重量平均分子量（Mw）が57,800、主鎖の不飽和結合の水素添加率が99%以上の水素添加物を得た。このポリマーをJとする。

#### [合成例11]

水添反応温度を80℃から230℃に変えたこと以外は、合成例1と同様にして、シクロヘキサンを溶媒とするGPCによるポリスチレン換算で、数平均分子量（Mn）が30,900、重量平均分子量（Mw）が58,800、主鎖の不飽和結合の水素添加率が99%以上、ベンゼン環の水素添加率がほぼ100%の水素添加物を得た。このポリマーをKとする。

これらの合成例1～11で得られた各ポリマーの組成、重合方式、水素添加率、分子量などを一括して表1に示す。

表 1

ポリマー		重合 方式	主鎖 水添率 (%)	核 水添率 (%)	分子量		
コード No.	組 成 (Wt%)				$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$
A	MTF (100)	開環 重合	$\geq 99$	$\approx 0$	1.92	2.17	1.64
B	MTF (100)	開環 重合	$\geq 99$	$\approx 0$	1.75	2.91	1.66
C	MTF (100)	開環 重合	$\geq 99$	$\approx 0$	3.12	5.58	1.79
D	MTF (100)	開環 重合	$\geq 99$	51	2.85	5.17	1.81
E	MTF/TCD (50/50)	開環 重合	$\geq 99$	$\approx 0$	2.72	4.91	1.81
F	MTF/MTD (20/80)	開環 重合	$\geq 99$	$\approx 0$	3.03	5.39	1.79
G	MTF/MTD (10/90)	開環 重合	$\geq 99$	$\approx 0$	3.24	5.79	1.79
H	PNB/TCD (50/50)	開環 重合	$\geq 99$	$\approx 0$	2.92	5.31	1.82
I	MTF/エチレン (エチレン62.4%)	付加 重合	—	—	1.05	3.78	3.60
J	ETD (100)	開環 重合	$\geq 99$	—	2.85	5.78	2.03
K	MTF (100)	開環 重合	$\geq 99$	100	3.09	5.88	1.90

## 〔実施例 1〕

合成例 1 で得たポリマー A と、表 2 に示す各種成分とを配合し、固形分濃度が 65 重量%になるように、トルエンに溶解してワニス調製した。得られたワニスは、均一で相分離のない溶液であり、沈殿物もなかった。

このワニスに、E ガラスクロスを浸漬して含浸を行い、その後、

エアーオープン中で乾燥させ、硬化性複合材料（プリプレグ）を作製した。プリプレグ中の基材の重量は、プリプレグ全量に対して 40 重量%とした。成形後の厚みが 0.8 mm になるように上記プリプレグを必要に応じて複数枚重ね合わせ、その両面に厚さ 35  $\mu$ m の銅箔を置いて、熱プレス成形機により成形硬化させ

て積層体を得た。

このようにして得られた積層体の諸物性を測定したところ、良好な誘電特性、吸水率、耐熱性、耐溶剤性、銅箔引き剥し強さを示し、難燃性がV-0であった。

。

#### [実施例2～32]

合成例1～9で得られた各ポリマーと、表2～3に示す各種成分とを配合し、固形分濃度が20～65重量%になるように、トルエンに溶解してワニスを調製した。得られた各ワニスは、いずれも均一で相分離のない溶液であり、沈殿物もなかった。

実施例1と同様にして、各ワニスにEガラスクロスを浸漬して含浸を行って、ブリプレグを作製し、次いで、樹脂積層体を得た。このようにして得られた各樹脂積層体の諸物性を測定したところ、良好な誘電特性、吸水率、耐熱性、耐溶剤性、銅箔引き剥し強さを示し、難燃性がV-0であった。

これらの実施例1～32の組成と結果を一括して表2及び表3に示す。



表 2

	ポリ マー (部)	過酸 化物 (部)	架橋 助剤 (部)	難燃剤 (部)	硬化剤 (部)	フニス 濃度 (%)	誘電率 $\epsilon$	誘電 正接 $\tan \delta$	吸水率 (%)	難燃性 UL-94	耐ハ ル性	銅箔引 剥強さ (Kg/cm <sup>2</sup> )
実施例 1	A (30)	a (1)	TAIC(5)	N1(20)	—	65	2.85	0.0009	0.05	V-0	○	1.3
実施例 2	A (30)	b (1)	TAIC(5)	N1(20)	—	65	2.85	0.0009	0.05	V-0	○	1.3
実施例 3	A (30)	b (5)	TAIC(20)	N1(20)	—	65	2.85	0.0012	0.05	V-0	○	1.3
実施例 4	A (30)	b (1)	TAC(5)	N1(20)	—	65	2.85	0.0009	0.05	V-0	○	1.3
実施例 5	A (30)	b (1)	TMPT(5)	N1(20)	—	65	2.85	0.0009	0.05	V-0	○	1.3
実施例 6	A (30)	b (1)	TAIC(5)	N2(20)	—	65	2.85	0.0009	0.05	V-0	○	1.3
実施例 7	A (70)	b (1)	TAIC(5)	N3(30)	—	65	3.00	0.0012	0.05	V-0	○	1.3
実施例 8	A (30)	b (1)	TAIC(5)	N4(20)	—	65	2.85	0.0009	0.05	V-0	○	1.3
実施例 9	A (60)	b (1)	TAIC(5)	E1(40)	イソフ-4(1)	65	3.05	0.0012	0.05	V-0	○	1.8
実施例 10	A (70)	b (1)	TAIC(5)	E2(30)	イソフ-4(1)	65	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	1.7
実施例 11	B (60)	b (1)	TAIC(5)	E1(40)	イソフ-4(1)	60	3.05	0.0012	0.05	V-0	○	1.8
実施例 12	B (70)	b (1)	TAIC(5)	E2(30)	イソフ-4(1)	60	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	1.7
実施例 13	C (60)	b (1)	TAIC(5)	E1(40)	イソフ-4(1)	50	3.05	0.0012	0.05	V-0	○	1.8
実施例 14	C (70)	b (1)	TAIC(5)	E2(30)	イソフ-4(1)	50	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	1.7

表 3

	ポリマー (部)	過酸 化物 (部)	架橋 助剤 (部)	離燃剤 (部)	硬化剤 (部)	ワニス 濃度 (%)	誘電率 $\epsilon$	誘電 正接 $\tan \delta$	吸水率 (%)	難燃性 UL-94	耐ハ グ性	耐ハ グ性	銅箔引 剥強さ (kg/cm <sup>2</sup> )
実施例 15	E (80)	a (1)	TAIC(5)	N1(20)	-	50	2.85	0.0009	0.05	V-0	○	○	1.3
実施例 16	E (80)	b (1)	TAIC(5)	N1(20)	-	50	2.85	0.0009	0.05	V-0	○	○	1.3
実施例 17	E (80)	b (5)	TAIC(20)	N1(20)	-	50	2.95	0.0012	0.05	V-0	○	○	1.3
実施例 18	E (80)	b (1)	TAC(5)	N1(20)	-	50	2.85	0.0009	0.05	V-0	○	○	1.3
実施例 19	E (80)	b (1)	TMPT(5)	N1(20)	-	50	2.85	0.0009	0.05	V-0	○	○	1.3
実施例 20	E (80)	b (1)	TAIC(5)	N2(20)	-	50	2.85	0.0009	0.05	V-0	○	○	1.3
実施例 21	E (70)	b (1)	TAIC(5)	N3(30)	-	50	3.00	0.0012	0.05	V-0	○	○	1.3
実施例 22	E (80)	b (1)	TAIC(5)	N4(20)	-	50	2.85	0.0009	0.05	V-0	○	○	1.3
実施例 23	E (60)	b (1)	TAIC(5)	E1(40)	4:3:3:1-#(1)	50	3.05	0.0012	0.05	V-0	○	○	1.8
実施例 24	E (70)	b (1)	TAIC(5)	E2(30)	4:3:3:1-#(1)	50	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	1.7
実施例 25	F (60)	b (1)	TAIC(5)	E1(40)	4:3:3:1-#(1)	30	3.05	0.0012	0.05	V-0	○	○	1.8
実施例 26	F (70)	b (1)	TAIC(5)	E2(30)	4:3:3:1-#(1)	30	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	1.7
実施例 27	G (60)	b (1)	TAIC(5)	E1(40)	4:3:3:1-#(1)	20	3.05	0.0012	0.05	V-0	○	○	1.8
実施例 28	G (70)	b (1)	TAIC(5)	E2(30)	4:3:3:1-#(1)	20	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	1.7
実施例 29	H (80)	b (1)	TAIC(5)	E1(40)	4:3:3:1-#(1)	50	3.05	0.0012	0.05	V-0	○	○	1.8
実施例 30	H (70)	b (1)	TAIC(5)	E2(30)	4:3:3:1-#(1)	50	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	1.7
実施例 31	I (60)	b (1)	TAIC(5)	E1(40)	4:3:3:1-#(1)	50	3.05	0.0012	0.05	V-0	○	○	1.8
実施例 32	I (70)	b (1)	TAIC(5)	E2(30)	4:3:3:1-#(1)	50	3.00	0.0010	0.05	V-0	○	○	1.7

(脚注)

(1) 過酸化物 a : ジクミルパーオキシド

(2) 過酸化物 b : 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘ

## キシノー 3

(3) TAIC : トリアリルイソシアヌレート

(4) TAC : トリアリルシアヌレート

(5) TMP T : トリメチロールプロパントリメタクリレート

(6) イミダゾール : 2-エチル-4-イミダゾール

(7) E 1 : 旭チバ製、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (AER 8021)

(8) E 2 : 旭チバ製、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (AER 8010)

## [比較例 1 ~ 7]

ポリマーとして合成例 10 で得られたポリマー J を用いて、表 4 に示す各種成分と配合し、固形分濃度が 20 重量%になるように、トルエンに溶解してワニス調製した。

得られた各ワニスは、いずれも 2 相に相分離し、均一な溶液を得ることができなかった。これらのワニスに、E ガラスクロスを浸漬して含浸させたが、E ガラスクロスの上部と下部とで含浸成分が異なり、均一な含浸ができなかった。

## [比較例 8 ~ 14]

ポリマーとして環状オレフィン系付加重合体〔三井石油化学(株)製 APEL 5015 ; 数平均分子量 (Mn) 47, 200、重量平均分子量 (Mw) 83, 100〕を用いて、表 4 に示す各種成分とを配合し、固形分濃度が 20 重量%になるように、トルエンに溶解してワニスを調製した。

得られた各ワニスは、いずれも 2 相に相分離し、均一な溶液を得ることができなかった。これらのワニスに、E ガラスクロスを浸漬して含浸させたが、E ガラスクロスの上部と下部とで含浸成分が異なり、均一な含浸ができなかった。

これらの比較例の組成を一括して表 4 に示す

表 4

	ポリマー (部)	過酸 化物 (部)	架橋 助剤 (部)	難燃剤 (部)	硬化剤 (部)	ワニス 濃度 (%)
比較例 1	J(80)	b(1)	TAIC(5)	N1(20)	-	20
比較例 2	J(80)	b(1)	TAIC(5)	N2(20)	-	20
比較例 3	J(80)	b(1)	TAIC(5)	N3(20)	-	20
比較例 4	J(80)	b(1)	TAIC(5)	N4(20)	-	20
比較例 5	J(80)	b(1)	TAIC(5)	E1(40)	イミダゾール(1)	20
比較例 6	J(70)	b(1)	TAIC(5)	E2(30)	イミダゾール(1)	20
比較例 7	J(100)	b(1)	TMPT(5)	-	-	20
比較例 8	APL5015(80)	b(1)	TAIC(5)	N1(20)	-	20
比較例 9	APL5015(80)	b(1)	TAIC(5)	N2(20)	-	20
比較例 10	APL5015(80)	b(1)	TAIC(5)	N3(20)	-	20
比較例 11	APL5015(80)	b(1)	TAIC(5)	N4(20)	-	20
比較例 12	APL5015(60)	b(1)	TAIC(5)	E1(40)	イミダゾール(1)	20
比較例 13	APL5015(70)	b(1)	TAIC(5)	E2(30)	イミダゾール(1)	20
比較例 14	APL5015(100)	b(1)	TMPT(5)	-	-	20

(脚注)

(1) APL5015：三井石油化学（株）製APEL5015；数平均分子量（Mn）＝47,200、重量平均分子量（Mw）＝83,100。<sup>1</sup>H-NMRにより、このポリマーに芳香環構造のないことを確認した。

(2) 過酸化物b：2,5-ジメチルー2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3

(3) TAIC：トリアリルイソシアヌレート

(4) TMPT：トリメチロールプロパントリメタクリレート

(5) イミダゾール：2-エチルー4-イミダゾール

(6) E1：旭チバ製、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（AER8021）

(7) E2：旭チバ製、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（AER8010）

[実施例33～41]

合成例 1～9 で得られた各ポリマーと、表 5 に示す各種成分とを配合し、固形分濃度が 20 重量%になるように、トルエンに溶解してワニスを調製した。得られた各ワニスを常温で 30 分間静置した後、相分離の有無を目視で観察し、次の基準で評価した。

○：均一で相分離なし、

×：相分離あり。

前記で得られた各ワニスを常温で 30 分間静置した後、このワニスに、E ガラスクロス（幅 10 cm×長さ 10 cm×厚さ 0.5 mm）の幅方向の一端を保持して、懸垂しながら浸漬させ、10 秒間経過後に、ゆっくりと引き上げ、1 分間放置した。得られた樹脂含浸ガラスクロス（の固形分のみを再度トルエンに溶解した。次いで、トルエン溶液に大量の酢酸イソプロピルに注ぎ込み、ポリマー成分のみを凝固、ろ別して回収した。一方、ろ液を大量のメタノールに注ぎ込み、難燃剤成分のみを凝固、ろ別して回収した。

回収したポリマー成分及び難燃剤成分について、70℃で 1 Torr で 48 時間乾燥後の重量を測定した。このときのポリマー成分と難燃剤成分の重量比と、使用したワニスにおけるこれら 2 成分の重量比との差異を算出し、次の基準で評価した。

◎：差異が 2 % 以下であり、含浸の均一性が極めて優れている、

○：差異が 2 % 超過、5 % 以下であり、含浸の均一性が優れている、

△：差異が 5 % 超過、10 % 未満であり、含浸の均一性が良好である、

×：差異が 10 % 以上で、含浸の均一性に劣っている。

#### [比較例 15]

ポリマーとして合成例 10 で得られたポリマー J を用いたこと以外は、実施例 33～41 と同様に操作を行い、同様に評価した。

#### [比較例 16]

ポリマーとして環状オレフィン系付加重合体〔三井石油化学（株）製 APEL 5015；数平均分子量（Mn）47,200、重量平均分子量（Mw）83,100〕を用いたこと以外は、実施例 33～41 と同様に操作を行い、同様に評

価した。

[比較例 17]

ポリマーとして合成例 11 で得られたポリマー K を用いたこと以外は、実施例 33～41 と同様に操作を行い、同様に評価した。

これらの実施例 33～41 及び比較例 15～17 の組成と結果を一括して表 5 に示す。

表 5

	ポリマー (部)	難燃剤 (部)	溶液の 均一性	含浸の 均一性
実施例 33	A (60)	E1 (40)	○	◎
実施例 34	B (60)	E1 (40)	○	◎
実施例 35	C (60)	E1 (40)	○	◎
実施例 36	D (60)	E1 (40)	○	◎
実施例 37	E (60)	E1 (40)	○	◎
実施例 38	F (60)	E1 (40)	○	○
実施例 39	G (60)	E1 (40)	○	△
実施例 40	H (60)	E1 (40)	○	◎
実施例 41	I (60)	E1 (40)	○	◎
比較例 15	J (60)	E1 (40)	×	×
比較例 16	APL5015 (60)	E1 (40)	×	×
比較例 17	K (60)	E1 (40)	×	×

(1) APL5015 : 三井石油化学 (株) 製 APEL5015 ; 数平均分子量 (Mn) = 47, 200、重量平均分子量 (Mw) = 83, 100。<sup>1</sup>H-NMR により、このポリマーに芳香環構造のないことを確認した。

(2) E1 : 旭チバ製、臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (AER8021)

<産業上の利用可能性>

本発明によれば、耐熱性、耐ハンダ性、耐薬品性、機械的強度などに優れ、かつ、難燃剤などの各種配合剤を均一に分散させるのに好適な架橋性重合体組成物、該組成物を用いた成形体、プリプレグ、積層体、金属張り積層体などが提供される。

## 【国際調査報告】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 97/02735	
<b>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</b> Int.Cl <sup>8</sup> C08L55/00, 63/00, C08G61/08, C08F232/08, C08K5/04, 5/02, 5/16, C09D165/00, C09J165/00			
<b>B. 調査を行った分野</b> 調査を行った最小額資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl <sup>8</sup> C08L55/00-04, 63/00-10, C08G61/00-08, C08F32/00-08, 132/00-08, 232/00-08, C09D165/00-04, C09J165/00-04, C08K5/00-59			
最小額資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1997年 日本国公開実用新案公報 1971-1995年 日本国登録実用新案公報 1994-1997年			
国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
<b>C. 関連すると認められる文献</b>			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	J P, 6-248164, A (日本ゼオン株式会社), 6, 9月, 1994 (06, 09, 94), 特許請求の範囲, 3欄42行-4欄81行, 4欄42-47	1, 2, 4, 13, 16-18, 21-28	
Y	行, 7欄46行-8欄12行, 8欄46行-9欄47行 (ファミリーなし)	3, 5-12, 14, 15, 19, 20	
X	J P, 2-167743, A (ザ ビー, エフ, グッドリッチ カンパニー), 28, 6月, 1990 (28, 06, 90), 特許請求の範囲, 4頁右下欄8行-5	1, 2, 16-18, 20, 22-28	
Y	頁右下欄3行, 6頁右上欄19行-左下欄3行, 6頁左下欄11行-7頁左上欄4行 & E P, 353766, A1 & U S, 4910077, A & C N, 1039994, A & C A, 1293484, C	3-15, 18, 21	
Y	J P, 2-255848, A (三井石油化学工業株式会社), 16, 10月, 1996 (16, 10, 90), 特許請求の範囲, 10頁右上欄13 行-右下欄11行 (ファミリーなし)	1-7, 18-20	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に裏書きを提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 31. 10. 97		国際調査報告の発送日 18.11.97	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 大熊 幸治 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP97/02735

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J.P. 8-92441, A (三井石油化学工業株式会社, ヘキスト アクチエンゲゼルシャフト), 9. 4月, 1996 (09. 04. 96), 特許請求の範囲, 7頁2-3行, 21頁2行, 22頁7行 & EP, 703275, A1 & CA, 2159056, A & US, 5578392, A & TW, 290555, A	1-15
Y	J.P. 8-72210, A (三井石油化学工業株式会社), 19. 3月, 1996 (19. 03. 96), 特許請求の範囲, 11頁3-4行, 24頁5行, 25頁2行 & EP, 649737, A1 & CA, 2134320, A & US, 5582080, A	1-15
Y	J.P. 5-240056, A (三井石油化学工業株式会社), 30. 8月, 1994 (30. 08. 94), 特許請求の範囲, 8頁1-2行, 22頁8行, 23頁5行 (ファミリーなし)	1-15
Y	J.P. 6-228380, A (三井石油化学工業株式会社), 16. 8月, 1994 (16. 08. 94), 特許請求の範囲, 15頁1-2行, 28頁2行, 30頁3行 & EP, 608903, A1 & CA, 2114480, A & US, 5494869, A	1-15
Y	J.P. 4-356554, A (三井石油化学工業株式会社), 10. 12月, 1992 (10. 12. 92), 特許請求の範囲, 7頁2-3行, 21頁8行, 22頁5行 (ファミリーなし)	1-15
Y	J.P. 3-14882, A (三井石油化学工業株式会社), 23. 1月, 1991 (23. 01. 91), 特許請求の範囲, 5頁右下欄1-2行, 9頁右下欄7行, 10頁右上欄1行 (ファミリーなし)	1-15
Y	J.P. 4-372618, A (日本製薬株式会社), 25. 12月, 1992 (25. 12. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	19
Y	J.P. 43-5549, B1 (フーカー・ケミカル・コーポレーション), 29. 2月, 1968 (29. 02. 68), 特許請求の範囲, 2頁左欄24-33行 & FR, 1439080, A & DE, 1569021, A & CH, 488485, A & AU, 6453153, A & GB, 1690598, A & NL, 126840, B	19
Y	J.P. 52-22553, B1 (三菱レイヨン株式会社), 18. 6月, 1977 (18. 06. 77), 特許請求の範囲, 5欄30行 & US, 3909485, A & GB, 1467908, A & DE, 2433189, B	19, 20
Y	J.P. 4-132730, A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー), 7. 5月, 1992 (07. 05. 92), 特許請求の範囲 & EP, 435212, A2	20
Y	J.P. 53-28706, B1 (大日本インキ化学工業株式会社), 22. 8月, 1978 (22. 08. 78), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	20
Y	J.P. 5-9269, A (ダウ・ケミカル日本株式会社), 19. 1月, 1993 (19. 01. 93), 4頁13行 & EP, 507271, A2 & BR, 9201175, A & TW, 238329, A & US, 5405931, A	20



---

フロントページの続き

(51) Int. CL <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 8 K	5/02	
	5/16	
C 0 9 D	165/00	
C 0 9 J	165/00	

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。